

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-084719

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/09

(21)Application number : 10-204229

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1998

(72)Inventor : FUSHIMI HIROYUKI
KATO MITSUTERU
TOMITA MASAMI
ASAHINA YASUO
SUZUKI TOMOMI

(30)Priority

Priority number : 09199125 Priority date : 10.07.1997 Priority country : JP

(54) DRY ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry electrophotographic toner excellent in color reproducibility and giving a stable gloss free from unevenness.

SOLUTION: This dry electrophotographic toner consists essentially of a colorant and a resin binder. When the amt. (mg/cm²) of the toner stuck to a fixed image, the density of the image and the glossiness of the image are represented by (M), (I) and (G), respectively, the relation of $(I)=a \times (M)+b$ ($0 < a \leq 3$ and $b \geq 0$) is satisfied and the relations of $(G)=, \times (M)+,$ and $(G) \geq 10$ ($0 < , < 15$ and $, \geq 0$) are also satisfied.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-84719

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) IntCl.⁶G 0 3 G 9/08
9/087
9/09

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 2 1

3 2 5

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-204229

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-199125

(32) 優先日 平9(1997) 7月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 伏見 寛之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 加藤 光輝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式電子写真用トナー

(57) 【要約】

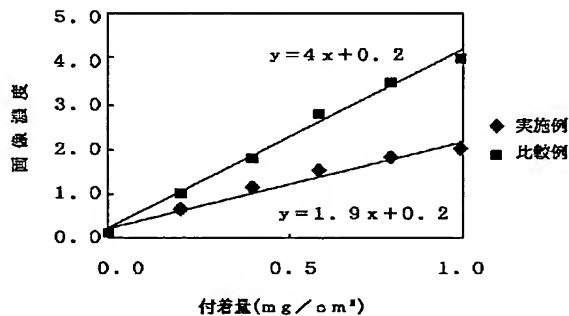
【課題】 カラー再現性に優れ、かつ光沢が安定してムラのでない乾式電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】 着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、定着画像のトナー付着量 (mg/cm²) を (M)、画像濃度を (I)、画像光沢度を (G) としたとき、

$$(I) = a \times (M) + b$$

(但し、aは $0 < a \leq 3$ を、かつbは $0 \leq b$ を満足する。) の関係を満足し、かつ

$$(G) = \alpha \times (M) + \beta \quad \text{かつ} \quad 1.0 \leq (G)$$

(但し、 α は $0 < \alpha < 1.5$ を、かつ β は $0 \leq \beta$ を満足する。) の関係を満足することを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、定着画像のトナー付着量 (mg/cm^2) を (M)、画像濃度を (I)、画像光沢度を (G) としたとき、

$$(I) = a \times (M) + b$$

(但し、 a は $0 < a \leq 3$ を、かつ b は $0 \leq b$ を満足する。) の関係を満足し、かつ

$$(G) = \alpha \times (M) + \beta \quad \text{かつ} \quad 1.0 \leq (G)$$

(但し、 α は $0 < \alpha < 1.5$ を、かつ β は $0 \leq \beta$ を満足する。) の関係を満足することを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【請求項2】 該バインダー樹脂が少なくとも以下の条件を満たす樹脂I並びに樹脂IIを含む2種類以上の樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の乾式電子写真用トナー。

①樹脂Iのガラス転移温度と樹脂IIのガラス転移温度の差が5℃未満、且つ②樹脂IIのガラス転移温度が樹脂Iのガラス転移温度より高い。

【請求項3】 前記樹脂I及び樹脂IIのガラス転移温度が55℃以上であることを特徴とする請求項2に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項4】 前記樹脂Iの軟化点温度が100～120℃の範囲であることを特徴とする請求項2又は3に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項5】 前記樹脂IIが、数平均分子量 (M_n) が3000～30000、重量平均分子量 (M_w) が9000～50000の範囲にあり、かつ M_w/M_n が3以下であるスチレンアクリル系共重合体であることを特徴とする請求項2乃至4の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項6】 前記樹脂Iと樹脂IIの混合比が、95:5～60:40であることを特徴とする請求項2乃至5の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項7】 前記トナーの体積平均粒径が5～9 μm で、4 μm 以下のトナー粒子を40個数%以下有し、12 μm 以上のトナー粒子を10体積%以下有することを特徴とする請求項1乃至6の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項8】 前記トナーがカーボンブラックおよび着色剤を含み、着色剤の含有量はカーボンブラック含有量の10～30重量%で、かつカーボンブラック及び着色剤の全含有量は3～12重量%であるブラクトナーであることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項9】 前記トナーが1種又は2種以上の黄色系着色剤を含み、着色剤の全含有量が4～10重量%であるイエロートナーであることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項10】 前記トナーが1種又は2種以上の赤色

系着色剤を含み、着色剤の全含有量が4～10重量%であるマゼンタトナーであることを特徴とする請求項1乃至9の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項11】 前記トナーが1種又は2種以上の青色系着色剤を含み、着色剤の全含有量が1～5重量%であるシアントナーであることを特徴とする請求項1乃至10の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真等における静電荷像を現像するための乾式トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のデジタル化によるフルカラー複写機の画質向上はめざましく、画像品質の評価は高いものがある。しかし、電子写真方式での銀塩写真法や昇華プリンタなどとの大きな違いに画像の光沢ムラが挙げられる。フルカラー画像では画像の光沢が画像品質に大きく寄与するが、銀塩写真や昇華プリンタでは基体である紙の平滑性、およびサブミクロンの発色剤により平滑で光沢ムラのない鮮やかな画像が得られている。これに対し乾式電子写真では、10ミクロン前後の樹脂微粒子により画像が形成されるが、フルカラー複写機ではイエロー・マゼンタ・シアン・ブラックの4色のトナーにより2次色、3次色を形成することからトナー層の厚みが色によって異なり、画像上に微小な凹凸が形成されてしまう。またフルカラー複写機で用いられるトナーはトナー層の厚み(基体である紙の上のトナーの付着量)に比例して光沢度が高くなってしまふ。このため人物の顔・肌などのハーフトーンのようにトナー層の薄いところは光沢が低くなり、一方髪の毛などトナー付着量の多いところは光沢が高くなり、人物の顔写真のコピーでは頭が浮いたようになり、高品位感が得られない。フルカラー複写機の転写紙としてアート紙のような平滑な紙を用いることも可能であるが、ある程度の品位感には得られないものの、トナー層の厚みがあるため光沢度差は歴然と現われてしまふ。また、特開昭62-129865号公報において、トナーの付着量と透過濃度との関係に着目しているが、鮮明なフルカラー画像を得るには十分でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記のような従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、その第1の課題は、画像ムラがなく、光沢が安定してムラでない、乾式電子写真用トナーを提供することにある。また、第2の課題は、コピーの定着画像面を塩化ビニル系樹脂シートに密着させてもシートへのトナー画像の転移がなく、コピーの定着画像がカールすることのない、接触定着において安定した定着性の得られる乾式電子写真用トナーを提供することにある。また、バインダー樹脂を特定することにより、アミン系化合物等に対して安

定で、生化学的にも安全で、環境安定性に優れる乾式電子写真用トナーを得ることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の(1)「着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、定着画像のトナー付着量(mg/cm^2)を(M)、画像濃度を(I)、画像光沢度を(G)としたとき、

$$(I) = a \times (M) + b$$

(但し、aは $0 < a \leq 3$ を、かつbは $0 \leq 3$ を満足する。)の関係満足し、かつ

$$(G) = \alpha \times (M) + \beta \quad \text{かつ} \quad 10 \leq (G)$$

(但し、 α は $0 < \alpha < 15$ を、かつ β は $0 \leq \beta$ を満足する。)の関係満足することを特徴とする乾式電子写真用トナー。」、(2)「該バインダー樹脂が少なくとも以下の条件を満たす樹脂I並びに樹脂IIを含む2種類以上の樹脂からなることを特徴とする前記(1)項に記載の乾式電子写真用トナー。①樹脂Iのガラス転移温度と樹脂IIのガラス転移温度の差が 5°C 未満、且つ②樹脂IIのガラス転移温度が樹脂Iのガラス転移温度より高い。」、(3)「前記樹脂I及び樹脂IIのガラス転移温度が 55°C 以上であることを特徴とする前記(2)項に記載の乾式電子写真用トナー。」、(4)「前記樹脂Iの軟化点温度が $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする前記(2)項又は(3)項に記載の乾式電子写真用トナー。」、(5)「前記樹脂IIが、数平均分子量(M_n)が $3000 \sim 30000$ 、重量平均分子量(M_w)が $9000 \sim 50000$ の範囲にあり、かつ M_w/M_n が3以下であるスチレンアクリル系共重合体であることを特徴とする前記(2)乃至(4)項の何れか1に

記載の乾式電子写真用トナー。」、(6)「前記樹脂IIの軟化点温度が $105 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする前記(1)乃至(3)項の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。」、(7)「前記樹脂Iと樹脂IIの混合比が、 $95:5 \sim 60:40$ であることを特徴とする前記(2)乃至(6)項の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。」、(8)「前記トナーの体積平均粒径が $5 \sim 9 \mu\text{m}$ で、 $4 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を40個数%以下有し、 $12 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子を10体積%以下有することを特徴とする前記(1)乃至(7)項の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。」、(9)「前記トナーがカーボンブラックおよび着色材を含み、着色材の全含有量はカーボンブラック含有量の $10 \sim 30$ 重量%で、かつカーボンブラックおよび着色剤の全含有量は $3 \sim 12$ 重量%であるブラックトナーであることを特徴とする前記(1)乃至(8)項の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。」、(10)「前記トナーが1種又は2種以上の黄色系着色材を含み、着色材の全含有量が $4 \sim 10$ 重量%であるイエロートナーであることを特徴とする前記(1)乃至(9)項の何れか1に記載の乾

式電子写真用トナー。」、(11)「前記トナーが1種又は2種以上の赤色系着色材を含み、着色材の全含有量が $4 \sim 10$ 重量%であるマゼンタトナーであることを特徴とする前記(1)乃至(9)項の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。」、(12)「前記トナーが1種又は2種以上の青色系着色材を含み、着色材の全含有量が $1 \sim 5$ 重量%であるシアントナーであることを特徴とする前記(1)乃至(9)項の何れか1に記載の乾式電子写真用トナー。」によって解決される。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に詳しく説明する。本発明では、着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて定着画像のトナー付着量(mg/cm^2)を(M)、画像濃度を(I)、画像光沢度を(G)としたとき、

$$(I) = a \times (M) + b$$

(但し、aは $0 < a \leq 3$ を、かつbは $0 \leq b$ を満足する。)の関係満足し、かつ

$$(G) = \alpha \times (M) + \beta \quad \text{かつ} \quad 10 \leq (G)$$

(但し、 α は $0 < \alpha < 15$ を、かつ β は $0 \leq \beta$ を満足する。)の関係満足することを特徴とする乾式電子写真用トナーを用いることにより、カラー再現性に優れ、かつ光沢が安定してムラのでない高品位な定着画像を得ることができる。

【0006】トナー付着量($M \text{ mg}/\text{cm}^2$)と画像濃度(I)の関係はフルカラートナーにおいてはトナーの着色力を示す一つの指標であり、トナー中の着色材料を増やすと変数aは大きくなり、低付着量でも高い画像濃度が得られる。変数aは $0 < a \leq 3$ 、更に好ましくは $1.5 < a < 2.6$ を満足することが必要である。aが3より大きくなると、高着色力のトナーとなり、低付着量で十分な画像濃度が得られるようになるが、ハーフトーンの再現性が悪くなり、画像の高品位感が得られない。また、ハーフトーン部に十分なトナーが付着しないので画像光沢も得られず、定着画像の光沢ムラが目立ってしまう。変数bは $0 \leq b$ 、好ましくは $0.2 < b < 0.6$ であることが必要である。

【0007】一方、フルカラートナーは、トナー付着量(M)と画像光沢度(G)は比例し、付着量が増えると画像光沢は高くなっていく。そのため変数 α は $0 < \alpha < 15$ 、好ましくは $7 < \alpha < 13$ 、更に好ましくは $10 < \alpha < 12$ を満足することが必要である。 α が15以上では付着量差により画像光沢差が大きくなり、ハーフトーン部とベタ部で光沢ムラが目立ってしまう。また、Gの値が 10% 未満では画像の高品位感が得られない。変数Gは $10 \leq (G)$ 、好ましくは $12 < G < 17$ であることが必要である。Gが40や50は銀塩写真のような高画質感が得られるが、トナーの付着量による光沢度差が著しく、高品位とは言えない。したがって、本発明では適度な着色度を持ったトナーにおいて安定な光沢度が得

られるところに特徴がある。

【0008】本発明による定着画像のトナー付着量(M)、画像濃度(I)、画像光沢度(G)は、以下のようにして測定する。定着サンプルは3cm×8cmのベタ画像とし、平均トナー付着量(M)を0~1mg/cm²の間で任意に作成する。転写紙上にこのベタ画像を形成し、これをシリコンローラ、シリコンオイル塗布タイプでニップ幅10mmの定着機で線速180mm/sec定着温度160℃で定着する。上記で得られた定着画像の画像濃度(I)の測定は、X-Rite社製のスペクトロデンストメーター938で測定する。上記ベタ画像を任意に5回測定し、平均の値を画像濃度(I)とする。上記で得られた定着画像の画像光沢度(G)の測定は、日本電色工業(株)社製デジタル変角光沢計VSG-1Dを用い入射角60°で測定する。上記ベタ画像を任意に5回測定し、平均の値を画像光沢度(G)とする。得られたデータを図1に示すように、トナー付着量(M)と画像濃度(I)を、また図2に示すように、トナー付着量(M)と画像光沢度(G)をそれぞれプロットし、近似直線を算出し、変数a、b、α、βを得る。

【0009】これら、本発明で規定している画像濃度並びに画像光沢度を得るには、具体的には以下に述べるバインダー樹脂の樹脂Iや樹脂IIの選定や、それらの樹脂の比率、そして粒径分布を特定することによる。樹脂Iとしては、そのガラス転移温度と、後述する樹脂IIのガラス転移温度の差が5℃未満で、なお且つ樹脂IIのガラス転移温度が樹脂Iのガラス転移温度より大きいものであればいかなるものでも構わない。これら樹脂のT_gの差が5℃よりも大きいと、染料料、帯電制御剤等の分散不良が発生し、着色度不足、帯電不良の原因となる。樹脂Iとしては、特に下記(i)若しくは(ii)の条件を満たすポリオール樹脂が好ましい。

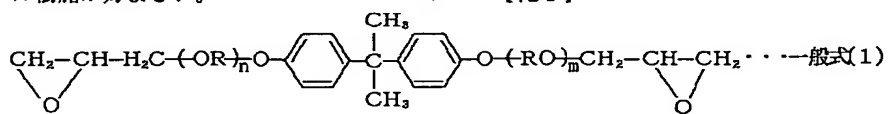
10

* (i) 主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキサイド部を有し、樹脂末端が不活性なポリオール。(ii) エポキシ樹脂と、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物若しくはそのグリシジルエーテルと、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるポリオール。エポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールと、エピクロロヒドリンを縮合して得られたものである。エポキシ樹脂は、安定した定着特性や光沢を得るために、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数平均分子量が360~2000であり、高分子量成分の数平均分子量が3000~10000であることが好ましい。さらに、低分子量成分が20~50重量%、高分子量成分が5~40重量%であることが好ましい。低分子量成分が多すぎたり、分子量が360よりさらに低分子の場合は、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。また、高分子量成分が多すぎたり、分子量が10000よりさらに高分子の場合は、光沢が不足したり、さらには定着性の悪化の可能性がある。

【0010】本発明で用いられる2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては以下のものが例示される。エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に、下記一般式(1)で表わされるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【0011】

【化1】



(ここでRは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、

また、n、mは繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、n+m=2~6である。)

【0012】また、2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテルが、ポリオール樹脂に対して10~40重量%含まれていることが好ましい。ここで量が少ないとカールが増すなどの不具合が生じ、また、n+mが7以上であったり量が多すぎると、光沢が出すぎたり、さらには保存性の悪化の可能性がある。エポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物としては、1価フェノール類、2級アミ

ン類、カルボン酸類がある。1価フェノール類としては以下のものが例示される。フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチル(エチル)ピペラジン、ピペリジン等が挙げられる。また、カルボン酸類としては、プロピオン酸、カブロン酸等が挙げられる。

【0013】主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキサ

50

イド部を有するポリオール樹脂を得るためには、種々の原材料組み合わせが可能ではある。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハライドやイソシアネート、ジアミン、ジオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち、2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化しない範囲で、多価フェノール類或多価カルボン酸類を2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

【0014】エポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げられる。2価フェノール類としては、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールが挙げられる。また、多価フェノール類としては、オルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸が例示される。

【0015】そして、樹脂I及びこれと混合使用される樹脂IIは、ガラス転移温度(Tg)が55℃以上であればトナーとした際の保存特性に優れる。Tgが55℃未満では、トナーが高温保存されたときに、凝集、固化しやすい。複写機等作像機内は高温になるため、トナーホッパー内での凝集が発生しやすくなる。

【0016】樹脂Iの軟化点は、100~120℃の範囲であればトナーとしての粉碎粒径の制御がしやすくなる。100℃未満では粉碎時にトナーメルトが発生してしまい、120℃超過では粉碎性が悪くなり、目標粒径が得られにくい。

【0017】軟化点、若しくはTgを測定する方法としては、次の方法を用いる。まず、軟化点を測定する装置として、メトラ社の全自動滴点装置FP5/FP53を使用し、以下の手順で測定する。

① 粉碎試料を溶融つばに入れて20分放置した後、試料カップ(滴下口径6.35mm)のカップのふちまで試料を注ぎ込み、常温になるまで冷却してカートリッジにセットする。

② FP-5コントロールユニットに所定の昇温速度(1℃/min)、測定開始温度(予期軟化温度の15℃以下に設定する)をセットする。

③ FP-53加熱炉にカートリッジを装着し、30秒放置後、スタートレバーを押し上げ、測定を開始する。(以後の測定は自動的に行なわれる。)

④ 測定が終了したら、カートリッジをはずす。

⑤ 軟化点(℃)は、以下のように計算する。

(FP-5の結果表示パネルAの値)+(補正值)

注)得られた結果に上記の補正值を加えれば、デュラン水銀法の結果と対応する。また、結果表示パネルAの値と測定開始温度(パネルB、Cの値)の差が15℃以上でない時は、試験をやりなおす。

【0018】次に、Tgを測定する装置として、セイコー電子社製DSC-200を使用し、以下の手順で測定する。

① 試料を粉碎し、重量10±1mgをアルミ製試料容器に計り取り、その上からアルミ蓋をクリンプする。

② 窒素雰囲気中でDSC法によりガラス転移点(Tg)を測定する。

③ 分析条件;試料を室温から昇温速度20℃/minで150℃まで加熱した後、150℃で10分間放置、降温速度50℃/minで0℃まで試料を冷却して10分放置、窒素雰囲気(20cc/min)で再度150℃まで昇温速度20℃/minで加熱してDSC測定を行なう。Tgは、解析ソフト(Tgジョブ)を用いてピーク立上り温度を読み取る。

【0019】樹脂Iと共に混合される樹脂IIは、数平均分子量(Mn)が3000~30000、重量平均分子量(Mw)が9000~50000の範囲にあり、かつMw/Mnが3以下でのスチレンアクリル系共重合体であることが好ましい。数平均分子量(Mn)が3000未満、重量平均分子量(Mw)が9000未満では、粉碎時にトナーメルトが発生してしまい、数平均分子量(Mn)が30000超過、重量平均分子量(Mw)が50000超過では、粉碎性が悪くなり、目標粒径が得られにくい。また、Mw/Mnが3より大きくなると、定着時のトナー凝集力が強まり、カールが大きくなる、画像光沢が低くなるなどの不具合を生じやすい。

【0020】スチレンアクリル系共重合体は、前記条件を満たせば従来公知のいかなる樹脂も使用可能であり、スチレンモノマーとアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステルを共重合、または一部架橋させて得られるものである。スチレンモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン等が挙げられる。また、アクリル酸エステルとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【0021】スチレンアクリル系共重合体としては、例

例えばスチレン/アクリル共重合体、スチレン/メチルメタクリレート共重合体、スチレン/ n -ブチルアクリレート共重合体、スチレン/ n -ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、スチレン/メチルメタクリレート/ n -ブチルアクリレート共重合体、スチレン/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/ N -(メトキシメチル)アクリルアミド共重合体、スチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、スチレン/ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、スチレン/ブタジエン酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/塩素化パラフィン共重合体、スチレン/ブタジエン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、スチレン/アクリル酸エステル/マレイン酸エステル共重合体、スチレン/ n -ブチルアクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、スチレン/ n -ブチルアクリレート/エチルグリコールメタクリレート共重合体、及びスチレン/ n -ブチルメタクリレート/アクリル酸共重合体等がある。

【0022】さらに、樹脂Iと樹脂IIの混合比は、95:5~60:40であることが好ましい。樹脂Iのみでは定着温度の変化に対し定着性、特に画像光沢が大きく変化しやすい。これに対し、樹脂IIをブレンドすることにより、定着温度に対する光沢度の変化を抑制する効果が得られる。これは本発明に使用される樹脂Iと樹脂IIが非相溶になっているためであると考えられる。樹脂IIのブレンド比が5重量部未満では、樹脂Iの特性しか得られず、定着温度の変化に対し定着性、特に画像光沢が大きく変化しやすくなる。一方、樹脂IIを40重量部より多くブレンドすると、樹脂IIの特性が強くなり過ぎ、塩化ビニル系シートへのトナー画像融着や、定着画像の光沢が得られなくなるなどの不具合を生じる。樹脂Iと樹脂IIの混合比により、定着画像の光沢度を任意に設定することが可能となる。

【0023】本発明のトナーは樹脂I及び樹脂IIの混合系に、更にワックスを微分散することにより、フッ素ゴム被覆ローラやテフロンローラなど定着ローラに離型用オイルを塗布しなくても耐オフセット性を高められる。樹脂Iと樹脂IIの混合系での前記ワックスの平均分散粒子径は、0.2~5.0 μ mが望ましい。0.2 μ mより小さいと、ワックスの染みだし効果が得られず、耐オフセット性が向上しにくい。また、0.2 μ m以下に分散するには、熔融混練時に樹脂Iと樹脂IIに過剰な分散エネルギーを加える必要があり、樹脂の分子が切断され、本来の機能を失いやすくなる。また、5.0 μ mより大きくなると、トナーの流動性、保存性、耐久性などを悪化させてしまう。ワックスの平均分散径は透過型電

子顕微鏡によりトナーを観察する。倍率10万倍の拡大写真より任意に100点の分散ワックスを選択測定し、平均したものである。それらワックスは、エステル系またはオレフィン系であれば、樹脂Iと樹脂IIに対し、非相溶を示し、バインダー樹脂中に微分散されやすい。エステル系ワックスとはエステル結合を有するものであり、たとえばカルナウバワックス、キャンドリラワックス、ライスワックスなどの天然ワックス、及びモンタンワックスが挙げられる。一方オレフィン系ワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの合成ワックスが挙げられる。

【0024】トナーは、体積平均粒径5~9 μ mで、4 μ m以下のトナー粒子を40個数%以下有し、12 μ m以上のトナー粒子を10体積%以下有することが好ましい。本発明のトナーは加法混色によるフルカラー画像用トナーに適したものであるが、この方法は2色以上のトナーを重ね合わせるにより、様々な色再現を行なうものである。本発明者等の検討によると、本発明のトナーでは、体積平均粒径が9 μ mより大きいトナー粒子を2色以上重ね合わせると、感光体上の静電潜像で電界強度の強いエッジ部において、トナー粒子の散りが発生しやすい。また、ハーフトーンの着色度が低下し、色再現性が悪くなる。体積平均粒径が5 μ mより小さい場合、又は4 μ m以下のトナー粒子が40個数%より多くあると、トナーの帯電量が高くなり過ぎ、現像量が不足しやすい。また、微小トナーが多いため静電潜像の再現性が悪くなり、キャリアへのトナー融着などの悪影響も発生しやすい。12 μ m以上のトナー粒子が10体積%より多くあると、静電潜像の忠実再現が難しく、また潜像以外の部分を現像するなどの悪影響も発生する。

【0025】本発明における粒径の測定装置としては、コールターカウンターTAAI、コールターマルチサイザー（以上コールター社製）を用いる。また、100 μ mのアパーチャーにより測定し、電解液としては1%塩化ナトリウム水溶液を用いる。電解液50mlに界面活性剤を滴下し、トナー粒子を約10mg加える。この溶液を超音波洗浄機に約1分間かけ、トナー分散溶液を作成する。これを前記測定装置で測定する。

【0026】本発明のトナーは、カーボンブラック及び着色材を含み、着色材の含有量はカーボンブラック含有量の0.1~0.3部で、かつカーボンブラック及び着色材の全含有量は3~12重量部であるブラックトナーであり、また1種又は2種以上の黄色系着色材を含み、着色材の全含有量が4~10重量部であるイエロートナーであり、また1種又は2種以上の赤色系着色材を含み、着色材の全含有量が4~10重量部であるマゼンタトナーであり、また1種又は2種以上の青色系着色材を含み、着色材の全含有量が1~5重量部であるシアントナーであることが好ましい。すなわち、前記粒径分布を有するトナーにおいて、特定の着色材含有量を持つこと

により、加法混色における最適な色再現が得られやすい。前記規定量未満の着色材含有量では十分な着色度が得られにくく、前記規定量超過では着色度が高過ぎて、2色以上の加法混色において十分な混色が得られず、またハーフトーンの色再現性が悪くなりやすい。

【0027】ブラックトナーにおいては、着色材としてカーボンブラックと他の着色材とを合わせて用いる。カーボンブラックのみではトナーの電気抵抗が低くなり過ぎ、十分帯電を保持することができなくなる場合がある。このため、抵抗最適化のため、カーボンブラック量を調整するとともに、着色度を得るためブラックの補色となる着色材を加えるものである。加える着色剤の量はカーボンの色調に影響を与えないために、カーボンブラック含有量の0.1～0.3重量部である。トナー抵抗は、現像システムとの関係で決まってくる。任意の抵抗を得るためには、抵抗の異なるもの、酸性度の異なるもの、粒径の異なるもの、比表面積の異なるもの、などカーボンブラックの種類を選択する必要がある。

【0028】本発明のトナーに用いられる着色材としては、公知の染料及び顔料が全て使用できる。黄色系着色材としては、例えば、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー、(GR、A、R、N、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマメントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、ベンズイミダズロンイエロー、イソインドリノンイエローなどが挙げられる。赤色系着色材としては、例えば、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマメントレッド4R、バラレッド、ファイヤーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマメントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH)、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルピンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルピンGX、パーマメントレッド(F5R、FBB)、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマメントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミロン、ベンジジンオレンジ、ベリノンオレンジ、オイルオレンジなどが挙げられる。青色系着色材としては、例えば、コバルトブルー、

セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーンなどが挙げられる。その他の着色材として、酸化チタン、亜鉛華、リトボン、ニグロシン染料、鉄黒などが挙げられる。ブラックトナーはカーボンブラックに前記着色材を任意に組み合わせることが可能である。

【0029】本発明のトナーは、静電的又は磁氣的に支持体上にトナーを付着又は転写した後定着する方法において、接触熱溶融定着方式に適用することができるし、また非接触熱溶融定着方式に適用することもできる。接触熱溶融定着法に適用した場合には、耐オフセット性が良好で加法混色性もよく、鮮やかな画像が再現される。また、画像光沢もアート感覚の高いものからビジネス文書ライクな落ち着いたものまで任意に得られる。一方、非接触熱溶融定着に適用した場合にも、加法混色性も良く、鮮やかな画像が再現される。画像光沢もフルカラー画像として十分なものが得られる。

【0030】本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、リンの単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。また、その他の添加物として、例えばコロイド状シリカ、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど)、金属酸化物(酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなど)、フルオロポリマー等を含有してもよい。

【0031】以上のような材料からなる本発明のトナーは、キャリアと共に2成分系現像剤として使用しても、あるいはキャリアを含有させずに1成分現像剤として使用してもよい。ここで使用されるキャリアとしては、鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様である。なお、これらキャリアは樹脂を被覆したものでよい。この場合、使用される樹脂はポリフッ化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂等であ

る。いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5~6.0重量部程度が適当である。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

合成例

樹脂Iの合成例

合成例1

10 攪拌装置、温度計、N₂導入口、冷却管付セパラブルフラスコに、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約360）を378.4g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約2700）を86.0g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（前記一般式（1）において、n+m：約2.1）を191.0g、ビスフェノールFを274.5g、p-クミルフェノールを70.1g、キシレン200gを加えた。N₂雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、さらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点109℃、Tg58℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下樹脂1という）。

【0033】合成例2

合成例1の装置を用いて、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約360）を205.3g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約3000）を54.0g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（前記一般式（1）において、n+m：約2.2）を432.0g、ビスフェノールFを282.7g、p-クミルフェノール2を6.0g、キシレン200gをセパラブルフラスコに仕込んだ。N₂雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、さらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点109℃、Tg58℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下樹脂2という）。

【0034】合成例3

合成例1の装置を用いて、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約2400）を289.9g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約10000）を232.0g、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（前記一般式（1）において、n+m：約6.0）を309.0g、ビスフェノールAを117.5g、p-クミルフェノールを51.6g、キシレン200gをセパラ

イエロートナー処方

樹脂1

樹脂A

* ブルフラスコに仕込んだ。N₂雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、さらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点116℃、Tg61℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下樹脂3という）。

【0035】合成例4

合成例1の装置を用いて、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約680）を421.5g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約6500）を107.0g、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（前記一般式（1）において、n+m：約2.0）を214.0g、ビスフェノールFを210.0g、p-クミルフェノールを47.5g、キシレン200gをセパラブルフラスコに仕込んだ。N₂雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、さらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点114℃、Tg60℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下樹脂4という）。

【0036】合成例5

合成例1の装置を用いて、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約460）を365.5g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約6500）を150.4g、ビスフェノールA型エチレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（前記一般式（1）において、n+m：約2.2）を98.6g、ビスフェノールFを167.4g、p-クミルフェノールを48.3g、キシレン200gをセパラブルフラスコに仕込んだ。N₂雰囲気下で70~100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、さらに160℃まで昇温し、減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で6~9時間重合させて、軟化点102℃、Tg53℃のポリオール樹脂1000gを得た（以下樹脂5という）。

【0037】樹脂II合成例

樹脂IIの代表例のスチレンアクリル系共重合体として、以下のものを用意した。

樹脂A=スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体
(Mn:5500, Mw:12000, Mw/Mn=2.2, Tg:61℃, 軟化点110℃)

樹脂B=スチレン/メチルメタクリレート共重合体
(Mn:12200, Mw:29400, Mw/Mn=2.4, Tg:63℃, 軟化点125℃)

【0038】実施例1

次の処方によりトナーを作成した。

80重量部

20重量部

15	16
黄色系着色材（ベンジジンイエロー）	5重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	1重量部
マゼンタトナー処方	
樹脂1	80重量部
樹脂A	20重量部
赤色系着色材（キナクリドンレッド）	5重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部
シアントナー処方	
樹脂1	80重量部
樹脂A	20重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	2重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部
ブラックトナー処方	
樹脂1	80重量部
樹脂A	20重量部
カーボンブラック	8重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	1重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部

【0039】上記材料をヘンシェルミキサーに入れ混合 * 粉砕機で微粉砕した。さらに風力分級機により微粉を除
し、得られた混合物を100℃に加熱されたロールミル 20 去し、次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。
に投入し、投入後30分溶融混練した。その後混練物を 【0040】
冷却し、ハンマーミルで粗粉砕し、ユージェットミル※ 【表1】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
体積平均粒径 (μm)	7.5	7.3	7.5	7.9
4 μm以下のトナー粒子 (体積%)	32.0	35.0	28.0	25.0
12 μm以上のトナー粒子 (体積%)	2.0	1.0	0.0	0.0

【0041】得られた各色トナー100重量部に対し疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合した。ついでこの各色トナー5重量部と樹脂コートフェライトキャリア95重量部を混合し各色2成分現像剤1を作成した。

【0042】得られた現像剤1を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製PRETER650）にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色について画像面積3cm×8cmのベタで付着量の異なる※

※ 定着画像を得た。なお定着部はシリコンローラ、シリコンオイル塗布で線速180mm/sec、定着温度を160℃に設定した。得られた定着画像について画像濃度、画像光沢度を測定し、付着量の関係式を算出した。各変数は次のような結果となった。平均光沢度は15%であった。

【0043】

【表2】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
a	1.5	1.8	1.9	1.9
b	0.2	0.3	0.3	0.5
α	7.5	8.0	8.9	9.3
G	14.0	15.0	15.0	13.0

【0044】実施例2

★ ★ 次の処方によりトナーを作成した。

イエロートナー処方	
樹脂2	70重量部
樹脂A	30重量部
黄色系着色材（ベンズイミダゾロンイエロー）	5重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部
マゼンタトナー処方	

17	18
樹脂2	70重量部
樹脂A	30重量部
赤色系着色材（ブリリアントカーミン6B）	5重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部
シアントナー処方	
樹脂2	70重量部
樹脂A	30重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	2重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部
ブラクトナー処方	
樹脂2	70重量部
樹脂A	30重量部
カーボンブラック	8重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	1重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部

【0045】上記材料を実施例1と同様にヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を100℃に加熱されたロールミルに投入し、投入後30分熔融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し、エアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分※20

* 級機により微粉を除去し、次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0046】

【表3】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
体積平均粒径 (μm)	8.5	8.0	8.3	8.1
4 μm以下のトナー粒子 (体積%)	22.0	23.0	27.0	20.0
12 μm以上のトナー粒子 (体積%)	0.0	0.0	0.0	0.0

【0047】得られた各色トナー100重量部に対し疎水性シリカ0.7重量部をヘンシェルミキサーで混合した。ついでこの各色トナー5重量部と樹脂コートフェライトキャリア95重量部を混合し各色2成分現像剤2を30作成した。得られた現像剤2を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製PRETER650）にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色について画像面積3cm×8cmのベタで付着量の異なる※

※ 定着画像を得た。なお定着部はシリコンローラ、シリコンオイル塗布で線速180mm/sec、定着温度を160℃に設定した。得られた定着画像について画像濃度、画像光沢度を測定し、付着量の関係式を算出した。各変数は次のような結果となった。平均光沢度は13%であった。

【0048】

【表4】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
a	1.5	1.8	1.9	1.9
b	0.2	0.3	0.3	0.5
α	7.5	8.0	8.9	9.3
G	12.0	13.0	12.0	14.0

【0049】実施例3

★ ★次の処方によりトナーを作成した。

イエロートナー処方

樹脂3	75重量部
樹脂B	25重量部
黄色系着色材（ベンズイミダゾロンイエロー）	6重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部

マゼンタトナー処方

樹脂3	75重量部
樹脂B	25重量部
赤色系着色材（ブリリアントカーミン6B）	3重量部

19	20
赤色系着色材（パーマネントレッド FBB）	3 重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	3 重量部
シアントナー処方	
樹脂 3	7.5 重量部
樹脂 B	2.5 重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	3 重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	3 重量部
ブラックトナー処方	
樹脂 3	7.5 重量部
樹脂 B	2.5 重量部
カーボンブラック	9 重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	1 重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	3 重量部

【0050】上記材料を実施例 1 と同様にヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を 100℃ に加熱されたロールミルに投入し、投入後 30 分熔融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し、エアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分*

* 級機により微粉を除去し、次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0051】

【表 5】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
体積平均粒径 (μm)	6.2	5.6	5.3	6.9
4 μm 以下のトナー粒子 (体積%)	36.0	38.0	37.0	29.0
1.2 μm 以上のトナー粒子 (体積%)	0.0	0.0	0.0	1.0

【0052】得られた各色トナー 100 重量部にに対し疎水性シリカ 0.7 重量部をヘンシェルミキサーで混合した。ついでこの各色トナー 5 重量部と樹脂コートフェライトキャリア 95 重量部を混合し各色 2 成分現像剤 3 を作成した。得られた現像剤 3 を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製 PRETER 650）にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色について画像面積 3 cm×8 cm のベタで付着量の異なる※

※ 定着画像を得た。なお定着部はシリコンローラ、シリコンオイル塗布で線速 180 mm/sec、定着温度を 160℃ に設定した。得られた定着画像について画像濃度、画像光沢度を測定し、付着量の関係式を算出した。各変数は次のような結果となった。平均光沢度は 18%

【0053】

【表 6】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
a	2.1	2.6	2.3	2.6
b	0.2	0.5	0.6	0.6
c	10.5	11.6	13.0	12.8
G	16.0	15.0	16.0	17.0

【0054】実施例 4

★ ★ 次の処方によりトナーを作成した。

イエロートナー処方	
樹脂 4	80 重量部
樹脂 A	20 重量部
黄色系着色材（ベンズイミダゾロンイエロー）	6 重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2 重量部
マゼンタトナー処方	
樹脂 4	80 重量部
樹脂 A	20 重量部
赤色系着色材（ブリリアントカーミン 6B）	3 重量部
赤色系着色材（パーマネントレッド FBB）	5 重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	3 重量部

21

22

シアントナー処方

樹脂4	80重量部
樹脂A	20重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	3重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	3重量部

ブラックトナー処方

樹脂4	80重量部
樹脂A	20重量部
カーボンブラック	9重量部
青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）	1重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	3重量部

【0055】上記材料を実施例1と同様にヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を100℃に加熱されたロールミルに投入し、投入後30分熔融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し、エアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分*

＊級機により微粉を除去し、次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0056】

【表7】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
体積平均粒径(μm)	6.9	6.8	6.2	7.4
4μm以下のトナー粒子(体積%)	32.0	34.0	30.0	27.0
12μm以上のトナー粒子(体積%)	0.0	0.0	0.0	2.0

【0057】得られた各色トナー100重量部に対し疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合した。ついでこの各色トナー5重量部と樹脂コートフェライトキャリア95重量部を混合し各色2成分現像剤4を作成した。得られた現像剤4を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製PRETER650）にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色について画像面積3cm×8cmのベタで付着量の異なる※30

※定着画像を得た。なお定着部はシリコンローラ、シリコンオイル塗布で線速180mm/sec、定着温度160℃に設定した。得られた定着画像について画像濃度、画像光沢度を測定し、付着量との関係式を算出した。各変数は次のような結果となった。平均光沢度は13%であった。

【0058】

【表8】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
a	1.9	2.3	2.5	2.5
b	0.2	0.5	0.6	0.5
α	9.6	10.7	11.5	12.8
G	12.0	13.0	12.0	14.0

【0059】比較例1

★ ★次の処方によりトナーを作成した。

イエロートナー処方

樹脂5	80重量部
樹脂A	20重量部
黄色系着色材（ベンジジンイエロー）	5重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	1重量部

マゼンタトナー処方

樹脂5	80重量部
樹脂A	20重量部
赤色系着色材（キナクリドンレッド）	5重量部
サリチル酸誘導体亜鉛塩	2重量部

シアントナー処方

樹脂5	80重量部
樹脂A	20重量部

23

24

青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）

2重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

2重量部

ブラックトナー処方

樹脂5

80重量部

樹脂A

20重量部

カーボンブラック

8重量部

青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）

1重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

2重量部

【0060】上記材料を実施例1と同様にヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を100℃に加熱10分間、色トナーを得た。

されたロールミルに投入し、投入後30分溶融混練し【0061】

た。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉砕し、【表9】

エアージェットミル粉砕機で微粉砕した。さらに風力分米

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
体積平均粒径 (μm)	7.8	7.6	7.9	7.9
4 μm以下のトナー粒子 (体積%)	69.0	58.0	64.0	68.0
12 μm以上のトナー粒子 (体積%)	9.0	1.0	6.0	5.0

【0062】得られた各色トナー100重量部にに対し疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合した。ついでこの各色トナー5重量部と樹脂コートフェライトキャリア95重量部を混合し各色2成分現像剤5を作成した。得られた現像剤5を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製PRETER650）にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色について画像面積3cm×8cmのベタで付着量の異なる※

20※定着画像を得た。なお定着部はシリコンローラ、シリコンオイル塗布で線速180mm/sec、定着温度160℃に設定した。得られた定着画像について画像濃度、画像光沢度を測定し、付着量の関係式を算出した。各変数は次のような結果となり、全体に画像光沢が低くなってしまった。平均光沢度は8%であった。

【0063】

【表10】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
a	1.3	1.5	1.6	1.6
b	0.1	0.3	0.2	0.3
α	5.9	8.0	7.1	8.8
G	6.0	8.0	9.0	6.0

【0064】比較例2

★ ★次の処方によりトナーを作成した。

イエロートナー処方

樹脂1

80重量部

樹脂A

20重量部

黄色系着色材（ベンジジンイエロー）

13重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

2重量部

マゼンタトナー処方

樹脂1

80重量部

樹脂A

20重量部

赤色系着色材（キナクリドンレッド）

15重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

2重量部

シアントナー処方

樹脂1

80重量部

樹脂A

20重量部

青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）

8重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

2重量部

ブラックトナー処方

25

26

樹脂1

80重量部

樹脂A

20重量部

カーボンブラック

14重量部

青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）

3重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

2重量部

【0065】上記材料を実施例1と同様にヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を100℃に加熱されたロールミルに投入し、投入後30分溶融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し、エアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分※10

*級機により微粉を除去し、次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0066】

【表11】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
体積平均粒径 (μm)	6.9	7.0	7.2	7.4
4 μm以下のトナー粒子 (体積%)	38.0	35.0	38.0	36.0
12 μm以上のトナー粒子 (体積%)	0.0	0.0	0.0	0.0

【0067】得られた各色トナー100重量部にに対し疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合した。ついでこの各色トナー5重量部と樹脂コートフェライトキャリア95重量部を混合し各色2成分現像剤6を作成した。得られた現像剤6を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製PRETER650）にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色について画像面積3cm×8cmのベタで付着量の異なる定着画像を得た。なお定着部はシリコンローラ、シリコ※

※ンオイル塗布で線速180mm/sec、定着温度160℃に設定した。得られた定着画像について画像濃度、画像光沢度を測定し、付着量の関係式を算出した。各変数は次のような結果となり、低付着量で高画像濃度が得られるトナーとなった。平均光沢度は30%であったが、付着量による光沢度の差が激しかった。

【0068】

【表12】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
a	4.2	4.9	5.3	6.0
b	0.4	0.5	0.6	0.5
α	26.0	30.5	31.2	30.2
G	26.0	28.0	27.0	26.0

【0069】比較例3

★ ★次の処方によりトナーを作成した。

イエロートナー処方

樹脂3

50重量部

樹脂B

50重量部

黄色系着色材（ベンズイミダゾロンイエロー）

6重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

2重量部

マゼンタトナー処方

樹脂3

50重量部

樹脂B

50重量部

赤色系着色材（ブリリアントカーミン6B）

3重量部

赤色系着色材（パーマネントレッドFBB）

3重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

3重量部

シアントナー処方

樹脂3

50重量部

樹脂B

50重量部

青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）

3重量部

サリチル酸誘導体亜鉛塩

3重量部

ブラックトナー処方

樹脂3

50重量部

27

樹脂B

カーボンブラック

青色系着色材（銅フタロシアニンブルー）

サリチル酸誘導体亜鉛塩

28

50重量部

9重量部

1重量部

3重量部

【0070】上記材料を実施例1と同様にヘンシェルミキサーに入れ混合し、得られた混合物を100℃に加熱されたロールミルに投入し、投入後30分溶融混練した。その後混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎し、エアージェットミル粉碎機で微粉碎した。さらに風力分*

* 級機により微粉を除去し、次のような粒径分布を持つ各色トナーを得た。

【0071】

【表13】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
体積平均粒径(μm)	8.5	7.9	8.1	8.0
4μm以下のトナー粒子(体積%)	26.0	21.0	18.0	24.0
12μm以上のトナー粒子(体積%)	0.0	0.0	1.0	1.0

【0072】得られた各色トナー100重量部に対し疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合した。ついでこの各色トナー5重量部と樹脂コートフェライトキャリア95重量部を混合し各色2成分現像剤7を作成した。得られた現像剤7を市販のデジタルフルカラー複写機（リコー社製PRETER650）にセットし、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各単色について画像面積3cm×8cmのベタで付着量の異なる定着画像を得た。なお定着部はシリコンローラ、シリコ※

※ノイル塗布で線速180mm/sec、定着温度160℃に設定した。得られた定着画像について画像濃度、画像光沢度を測定し、付着量との関係式を算出した。各変数は次のような結果となり、画像光沢が高く画像濃度も高いトナーとなった。平均光沢度は40%であったが、付着量による光沢度の差が激しかった。

【0073】

【表14】

	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
a	3.9	4.4	4.8	4.7
b	0.4	0.8	0.5	0.7
α	19.5	27.4	28.7	26.3
G	38.0	40.0	38.0	42.0

実施例1～4、比較例1～3で作成した現像剤1～7について、以下の評価を行ない、その評価結果を表15にまとめた。

【0074】評価項目

画像ムラ

50倍ルーペで画像エッジ部を観察し、チリの存在を確認した。

平均光沢度

各色の光沢度の平均。

光沢ムラ

★

30★画像全面並びに画像先端の光沢性を肉眼にて確認した。

カール

全面ベタ画像を形成後、定着端部のカールの発生を確認した。

シート転移

得られたフルカラー画像を塩化ビニル系シートに密着させ、常温で180時間の保存試験を行ない、シートへの転移を確認した。

【0075】

【表15】

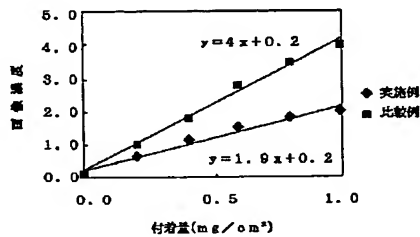
	現像剤	画像にじみ	光沢ムラ	カール	シート転移
実施例1	1	チリなしシャープ	なし	少し	なし
実施例2	2	チリ少ないシャープ	なし	少し	なし
実施例3	3	チリ少ないシャープ	なし	少し	なし
実施例4	4	チリ少ないシャープ	なし	少し	なし
比較例1	5	チリ少ないシャープ	あり	少し	なし
比較例2	6	チリ少ないシャープ	あり	そる	なし
比較例3	7	チリ少ないシャープ	あり	そる	あり

【0076】

50 【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らか

なように、本発明によれば、基体である転写紙へのトナー付着量と、その付着量に対する画像濃度と、その付着量に対する画像光沢度がある特定の関係を満たすものであることにより、画像ムラがなく、かつ光沢が安定してムラのない乾式電子写真用トナーが得られる。また、特定の樹脂をトナーのバインダー樹脂として用いることでコピーの定着画像面を塩化ビニル系樹脂シートに密着させてもシートへのトナー画像の転移のない、コピーの定着画像がカールすることのない、接触定着において、*

【図1】



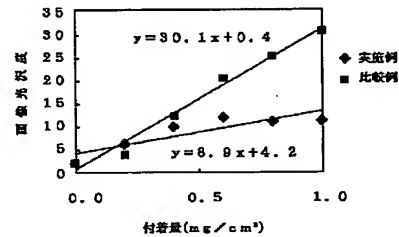
* 安定した定着性の得られる乾式電子写真用トナーが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナー付着量 (M) と画像濃度 (I) との関係における変数を算出する方法を説明する図である。

【図2】本発明のトナー付着量 (M) と画像光沢度 (G) との関係における変数を算出する方法を説明する図である。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 朝比奈 安雄
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 鈴木 智美
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内